BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DES URETHANS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

AGAD
LUBOBAT.
BIBL

VON

Felix Ochs

aus Mailand.

Tag der Promotion: 8. Februar 1908.

Referenten:
Prof. Dr. E. Fischer.
Prof. Dr. W. Nernst.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Meinen Eltern.

I. Teil.

Versuche zur Darstellung des Methylenimins, $CH_2:NH$.

Theoretischer Teil.

Imine nannte Ladenburg[1]) sekundäre Aminbasen, in welchen die zwei aus dem Ammoniak ausgetretenen Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Alkoholradikal ersetzt sind. In vielen Fällen bilden sich diese Basen aus den Diaminen durch Ammoniakabspaltung, indem man die Chlorhydrate derselben der trockenen Destillation unterwirft. So entsteht z. B. beim Erhitzen von salzsaurem Pentamethylendiamin, neben Salmiak: Piperidin und aus Tetramethylendiaminchlorhydrat: Pyrrolidin.

Schon seit langer Zeit sind nun Untersuchungen im Gange, das niedrigste Glied der Iminreihe, das Methylenimin:

$$CH_2:NH,$$

zu gewinnen.

Zwar ist es gelungen, Derivate dieses Körpers zu erhalten, die freie Base oder ein Salz davon konnten jedoch bisher nicht dargestellt werden.

Zu den Abkömmlingen des Methylenimins ist die von Gabriel[2]) entdeckte und von ihm als Vinylamin, $CH_2:CH.NH_2$, betrachtete Base zu zählen, die er aus dem Bromäthylamin, $CH_2BrCH_2NH_2$, durch Abspaltung von Bromwasserstoff dargestellt hat. Mehrere Jahre nach dieser Entdeckung zeigten

[1]) Ber. **16**, 1149.

[2]) Ber. **21**, 1049; **28**, 2929.

C. C. Howard und W. Marckwald[1]), daß Gabriel's Base die Konstitution

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ NH \end{matrix}$$

zukam, also Dimethylenimin war. Vom Methylenimin können auch die von L. Gattermann[2]) bei der Synthese von Oxyaldehyden der Benzolreihe als Zwischenprodukte erhaltenen salzsauren Aldimide abgeleitet werden, z. B. Resorcylaldimid,

$$C_6H_3\begin{matrix}(OH)_2 \\ CH{:}NH, HCl\end{matrix},$$

das bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Resorcin entsteht und durch Wasser in Resocylaldehyd und Ammoniak gespalten wird.

Als trimolekulare Derivate des Methylenimins sind ferner das Trimethylentrianilin (Anhydroformanilin):

$$\begin{matrix} & CH_2—N.C_6H_5 & \\ C_6H_5.N & & CH_2 \\ & CH_2—N.C_6H_5 & \end{matrix}$$

und seine Homologen anzusprechen. Das Anhydroformanilin ist zuerst von B. Tollens[3]) aus Formaldehyd und Anilin dargestellt und seiner Konstitution nach später von Bischoff[4]) aufgeklärt worden.

Dem Anhydroformanilin an die Seite zu stellen ist das von L. Henry[5]) entdeckte Methylenmethylamin, welches er aus Methylamin und Formaldehyd erhielt, und dem, nach den Arbeiten von A. Brochet und R. Cambier[6]) und P. Duden und M. Scharff,[7]) die verdreifachte Formel $(CH_2{:}NCH_3)_3$ zukommt. Die beiden letztgenannten Autoren machten auch Versuche, aus Formaldehyd und Ammoniak in analoger Weise ein primäres Reaktionsprodukt $(CH_2{:}NH)x$ darzustellen,

---

[1]) Ber. **32**, 2036.
[2]) Ber. **32**, 278.
[3]) Ber. **17**, 657; s. a. Ber. **18**, 3309; Gazz. chim. ital. **14**, 351.
[4]) Ber. **31**, 3248.
[5]) Bull. d. l'Acc. roy. d. Belg. **26**, 200.
[6]) Compt. rend. **120**, 449.
[7]) Ber. **28**, 936.

indem sie beide Komponenten in wäßriger Lösung im Verhältnis von 1:1 Molekül zusammengaben, ohne jedoch ihren Zweck zu erreichen. Dagegen erhielten sie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die mit überschüssiger Natronlauge versetzte wäßrige Lösung von Chlorammonium und Formaldehyd, die Benzoylverbindung des Trimethylenimins, $(CH_2{:}N.COC_6H_5)_3$, die offenbar eine dem Anhydroformanilin entsprechende Struktur

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_2\text{—}N.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO.N \qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad CH_2\text{—}N.CO.C_6H_5 \end{array}$$

besitzt.

Da keines dieser Derivate zur Darstellung der gesuchten Base geeignet schien, auch die oben angegebene allgemeine Methode der Bildung von Iminen nicht angewendet werden konnte, weil das Methylendiamin unbekannt ist, so war man gezwungen, sich nach neuen Wegen umzusehen, um zum Ziel zu gelangen.

Hr. Prof. Dr. Diels veranlaßte mich deshalb, das sehr reaktionsfähige Urethan auf seine Anwendbarkeit zur Darstellung des Methylenimins zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde Natriumurethan mit Brommethyläthyläther kondensiert, wobei unter heftiger Reaktion Urethanmethyläthyläther entsteht:

$$CH_3.CH_2.O.CH_2\,Br + Na\,NH.CO_2C_2H_5 = NaBr + CH_3.CH_2.O.CH_2.NH.CO_2.C_2H_5.$$

In analoger Weise gelangt man bei der Einwirkung von Chlormethyläthyläther auf Natriumphenylurethan zum Phenylurethanmethyläthyläther:

$$C_6H_5.N\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ Na \end{matrix} + Cl\,CH_2O.CH_2CH_3 = NaCl + C_6H_5.N\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_2.O.CH_2.CH_3 \end{matrix}.$$

Durch die Abspaltung der Oxäthyl- und Carboxäthylgruppe aus diesen beiden Verbindungen war die Darstellung des Methylenimins bezw. Methylenphenylimins zu erhoffen. Die Versuche beschränkten sich zunächst auf den ersten

Äther, $CH_3.CH_2.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$, dessen Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure untersucht wurde. Als einzig auffälliges Reaktionsprodukt konnte hierbei die Bildung eines eigenartig basisch riechenden Gases bemerkt werden. Dies entstand jedoch stets in solch geringer Menge, daß sein genaueres Studium nicht möglich war. Zum weitaus größten Teil zerfiel der Äther vollkommen in Ammoniak, Formaldehyd, Alkohol und Kohlensäure.

Auch die Einwirkung von Jodwasserstoff, Salzsäure und Aluminiumchlorid war nicht von dem erwünschten Erfolg begleitet.

Interessanter gestaltete sich die Veränderung, welche bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure erzielt wurde.

Mit diesem Reagens gelingt nämlich die Abspaltung der Oxäthylgruppe und es resultiert ein Körper von der empirischen Formel $C_4H_7O_2N$. Das so gewonnene Produkt ist identisch mit dem schon bekannten Anhydroformaldehydurethan, das von C. A. Bischoff und F. Reinfeld[1]) aus Formaldehyd und Urethan bei Gegenwart von geringen Mengen konzentrierter Salzsäure erhalten worden ist. Ihre Ausbeute war jedoch zu gering, um die Frage nach der Molekulargröße der Verbindung zu beantworten. Dies gelang erst M. Conrad und K. Hock[2]), nachdem sie ein neues Verfahren zur Darstellung größerer Mengen von Anhydroformaldehydurethan ausgearbeitet hatten. Sie konnten mit hinreichender Genauigkeit feststellen, daß die Formel $C_4H_7O_2N$ zu verdoppeln ist. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde von meiner Seite aus wiederholt und ergab dasselbe Resultat. Die Bildung des Vierrings

$$C_2H_5OCO.N—CH_2$$
$$H_2C—N.COOC_2H_5$$

kann somit als erwiesen angesehen werden.

Da das Verfahren von M. Conrad und K. Hock weit bessere Ausbeuten liefert, als die Behandlung von Urethanmethyläthyläther mit Salpetersäure, so wurde dieses nach

[1]) Ber. **36**, 35.
[2]) Ber. **36**, 2206.

Einführung einiger Vereinfachungen zur Darstellung größerer Mengen von Anhydroformaldehydurethan benutzt.

Es folgten nun zahlreiche Versuche zur Abspaltung der Carboxäthylgruppen. Besonders genau wurde die Einwirkung von Kaliummethylatlösung untersucht und nach den verschiedensten Richtungen hin variiert. Es gelang jedoch nicht, den sicheren Beweis für die stattgefundene Loslösung der Carboxäthylgruppen zu erbringen. Man erhielt in den meisten Fällen als Reaktionsprodukt ein zähes Öl (vielleicht ein Polymeres des gesuchten Imins), das hartnäckig jeder weiteren Reinigung widerstrebte. Ebensowenig führte die Behandlung mit verflüssigter Salzsäure, Ammoniaklösung, Kalilauge, Phosphorpentoxyd und verschiedenen anderen Reagentien zum erwünschten Ziel.

Die Versuche mit dem Phenylurethanmethyläthyläther blieben ebenso erfolglos.

Trotz dieser negativen Ergebnisse berechtigen die bei der Einwirkung der verschiedenen Reagentien aufgetretenen Spaltungsprodukte doch zu dem Schluß, daß man, ausgehend vom Urethan, wohl intermediär zu Methylenimin gelangt, dieses aber nicht existenzfähig ist, sondern sich sofort polymerisiert oder bei seiner Bildung momentan zerlegt wird.

Experimenteller Teil.

Urethanmethyläthyläther, $CH_3.CH_2.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

25 g Urethan werden in 300 ccm absolutem Äther gelöst und durch Erwärmen mit 7,2 g Natriumdraht in Natriumurethan verwandelt. Dazu gibt man allmählich 39 g Brommethyläthyläther [1]) hinzu, indem man gleichzeitig in Eiswasser kühlt und schüttelt. Der Äther gerät hierbei in schwaches Sieden. Hat dieses aufgehört, so erhält man das Gemisch noch zwei Stunden im gelinden Kochen. Der gelb-

[1]) Ann. **330**, 110.

liche Niederschlag wird hierauf abfiltriert und der Äther verdampft. Hierbei hinterbleibt eine schwach gelbliche Flüssigkeit, deren größter Teil, nach zweimaligem Fraktionieren im Vakuum, bei 105—110° (11,5 mm) destilliert und aus Urethanmethyläthyläther besteht. Die Ausbeute beträgt 24 g.

Der Rückstand vom Ätherfiltrat wird in Wasser gelöst und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt nur wenig Flüssigkeit zurück, die, wie oben behandelt, eine weitere Menge Urethanmethyläthyläther liefert. Die wäßrige Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wiederum ausgeäthert und der Äther verdampft. Zurück bleiben nur 3 g Urethan.

Analyse:

0,2453 g Sbst.: 0,4400 g CO_2, 0,1950 g H_2O.
0,1816 g Sbst.: 14,4 ccm N (17°, 757 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,98	48,93 %
H	8,85	8,92 »
N	9,52	9,30 »

Das spezifische Gewicht der Substanz wurde zu $d_{18} = 1{,}033$ ermittelt.

Sie stellt eine farblose Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch dar. Bei Anwendung von Chlormethyläthyläther [1]) ist der Reaktionsverlauf etwas weniger heftig und die Ausbeute besser. Dieser hat vor der Bromverbindung noch den weiteren Vorteil der leichteren Darstellung.

Phenylurethanmethyläthyläther,

$$C_6H_5.N\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CH_2.O.CH_2.CH_3\end{matrix}.$$

25 g Phenylurethan werden in absolutem Äther gelöst und mit 3,9 g Natrium in Natriumphenylurethan verwandelt. Zu der ätherischen Suspension des letzteren fügt man allmählich, unter Umschütteln und Kühlen in Eiswasser, 14,3 g Chlormethyläthyläther hinzu, läßt 2 Stunden bei Zimmer-

[1]) Ann. **330**, 110.

temperatur stehen und erwärmt schließlich noch kurze Zeit zum schwachen Sieden. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei rötlich.

Hierauf filtriert man vom Rückstand ab und verdampft den Äther. Es hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, deren größter Teil, nach zweimaligem Fraktionieren im Vakuum, bei 146° (8—9 mm) destilliert und aus Phenylurethanmethyläthyläther besteht. Die Ausbeute beträgt 12 g.

Der Rückstand vom Ätherfiltrat wird behandelt wie beim Urethanmethyläthyläther angegeben und gibt, nach dem Ansäuern, 4 g Phenylurethan.

Analyse:

0,1727 g Sbst.: 0,4086 g CO_2, 0,1212 g H_2O.
0,1839 g Sbst.: 10,5 ccm N (22°, 755 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,58	64,53 %
H	7,63	7,87 »
N	6,28	6,56 »

Die Verbindung besitzt bei 20° das spezifische Gewicht $d_{20} = 1{,}069$.

Der Phenylurethanmethyläthyläther ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

Verhalten des Urethanmethyläthyläthers.

1. Gegen Schwefelsäure.

15 g der Verbindung werden mit 15 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei ziemlich starke Erwärmung auftritt und sich das Gemisch unter Entwicklung von Kohlensäure und etwas Formaldehyd braun färbt. Man erhitzt nun 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, neutralisiert dann unter Eiskühlung sorgfältig mit 33-prozentiger Kalilauge und destilliert mit Wasserdampf über. Das Destillat wird in sehr verdünnter Salzsäure aufgefangen, im Vakuum auf 10 ccm eingeengt und schließlich im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Hierbei erhält man eine reichliche Krystallisation, die zum größten Teil aus Salmiak besteht. Die Mutterlauge wird von den Krystallen abfiltriert und mit Kalilauge neutralisiert. Beim Erwärmen entwickeln

sich kleine Mengen eines eigentümlich kakaoartig riechenden Gases, das mit rotgesäumter Flamme brennt. Die Versuche, dieses Gas der Analyse zugänglich zu machen, scheiterten daran, daß, auch bei Anwendung von großen Substanzmengen, stets nur verschwindend kleine Ausbeuten erzielt wurden.

2. Gegen Phosphorpentoxyd.

10 g des Äthers werden mit 50 g Phosphorpentoxyd vermischt und unter 11,5 mm Druck in einem Fraktionskolben auf 150° erhitzt, wobei sich der Inhalt des Kolbens schwarz färbt. Das in flüssiger Luft verdichtete Destillat hat gelatinöse Konsistenz. Läßt man die Vorlage sich an der Luft erwärmen, so wird ihr Inhalt leichtflüssig, und bald beginnt Äthylen in großen Mengen wegzukochen. Zugleich entweichen Gase mit stechendem Geruch, der von gebildetem Cyanat herrührt. Beim Einleiten derselben in ätherische Anilinlösung kann keine Trübung beobachtet werden. Nachdem alles Äthylen weggekocht ist, erwärmt sich das Gefäß plötzlich sehr stark, der Inhalt beginnt heftig zu schäumen und erstarrt bald gänzlich. Das so entstandene Produkt stellt ein vollkommen heterogenes Gemenge dar. Es gelingt nicht, daraus einen einheitlichen Körper zu isolieren. Die wäßrige Lösung des schwarzen Kolbenrückstandes gibt auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge wieder jenen kakaoähnlichen Geruch, doch auch hier gelingt es nicht, das entstehende Gas zu fassen.

3. Gegen Salpetersäure.

20 g des Äthers werden mit 20 g konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt und auf 70—80° erwärmt. Hierbei setzt plötzlich eine intensive Entwicklung von Stickoxyden ein, die ca. 10 Minuten lang mehreremal periodisch wiederkehrt, und man beobachtet eine Temperatursteigerung auf 125°. Nach Verlauf der äußerst stürmischen Reaktion ist nur noch wenig Flüssigkeit vorhanden. Wird diese mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und abgekühlt, so fällt ein gelbliches Öl aus, das man von der wäßrigen Lösung trennt. Man läßt dann beide Teile im Eisschrank stehen. Nach mehreren Stunden ist das Öl krystallisiert, und auch in der wäßrigen Lösung findet man einen dichten, weißen

Krystallniederschlag. Die Krystalle bestehen in beiden Fällen aus Anhydroformaldehydurethan:

$$C_2H_5OCO.N{-}CH_2$$
$$H_2C{-}N.COO.C_2H_5.$$

Sie werden auf Ton abgepreßt, zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,1571 g Sbst.: 0,2729 g CO_2, 0,0911 g H_2O.
0,2469 g Sbst.: 29,4 ccm N (19°, 749 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
C	47,52	47,38 %
H	6,93	7,10 »
N	13,86	13,72 »

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergab: $(C_4H_7O_2N)_2$.

0,2739 g Sbst:
Lösungsmittel: 17,5 g. Depression: 0,285°.
(Lösungsmittel: Essigsäure.)

Berechnet:	Gefunden:
202	214

Die Verbindung schmilzt, entsprechend den Angaben von M. Conrad und K. Hock [1]), bei 102° und krystallisiert aus heißem Alkohol in schön ausgebildeten, schiefwinkligen Prismen.

Vereinfachte Conrad-Hocksche [1]) Methode zur Darstellung von Anhydroformaldehydurethan.

89 g (1 Mol.) Urethan werden in 89 g 40-prozentiger Formaldehydlösung unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und mit 25 g konzentrierter Salzsäure (1,19) versetzt, wobei die Temperatur rasch auf 80° steigt. Man läßt das Gemisch 5 Minuten lang stehen und kocht dann $^3/_4$ Stunden lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten werden 100 ccm Wasser hinzugegeben, ausgeäthert und die ätherische Lösung im Scheidetrichter nochmals mit

[1]) Ber. **36**, 2206.

100 ccm Wasser ausgewaschen. Der Äther wird nun abgedampft und das zurückbleibende Öl eine Stunde lang im Ölbad auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit 12 ccm Methylalkohol verrieben, wobei sehr bald eine starke Krystallisation eintritt. Nachdem man das Gemisch einige Stunden im Eisschrank sich selbst überlassen hat, ist es zu einem dichten Krystallbrei erstarrt. Dieser wird vom nicht krystallisierten Öl durch Absaugen getrennt, mit wenig kaltem Methylalkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung krystallisiert man zweimal aus heißem absolutem Alkohol um. Die Ausbeute beträgt 15 g.

Das abgesaugte Öl wird vom Methylalkohol durch Abdampfen befreit und im Vakuum fraktioniert. Aus der zwischen 190—210° übergehenden Hauptfraktion krystallisieren in der Kälte noch 3 g Anhydroformaldehydurethan aus, die wie oben angegeben gereinigt werden.

Verhalten des Anhydroformaldehydurethans.

1. Gegen verflüssigten Chlorwasserstoff.

5 g Anhydroformaldehydurethan werden mit 5 ccm verflüssigtem Chlorwasserstoff 12 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erwärmt. Hierbei wird das Molekül vollständig gesprengt, und es entsteht eine reichliche Menge von Salmiak. Beim Versetzen des Röhreninhalts mit überschüssiger Natronlauge ist neben dem Ammoniak ein intensiv basischer, trimethylaminartiger Geruch zu bemerken. Die Versuche, dieses sonderbar riechende Gas zu isolieren, waren vergeblich. Bei kürzerer Einwirkungsdauer des Chlorwasserstoffs wurde die Substanz überhaupt nicht angegriffen.

2. Gegen Kaliummethylatlösung.

a) 20 g (1 Mol.) Anhydroformaldehydurethan werden mit 55,4 g 20-prozentiger Kaliummethylatlösung (2 Atome Kalium) 12 Stunden lang geschüttelt. Man filtriert hierauf das gebildete Kaliumkarbonat ab, neutralisiert das Filtrat unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert wieder und dampft vorsichtig zur Trockne ein. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das noch mit einigen Kaliumsulfatkristallen durchsetzt ist. Um diese zu entfernen, wird das Öl in abso-

lutem Äther gelöst, vom Kaliumsulfat abfiltriert und der Äther verdampft. Das hinterbleibende Öl läßt sich nur im Vakuum von 0,3 mm unzersetzt destillieren. Es geht zwischen 100—190° über und kristallisiert zum Teil in der Vorlage. Die Kristalle sind in Äther unlöslich und lassen sich daher durch Behandlung mit diesem Lösungsmittel vom Öl befreien. Sie können aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden und sind identisch mit Hexamethylentetramin. Nach dem Verdampfen des Äthers bleiben 6 g Öl zurück. Bei den Versuchen, dieses durch Fraktionieren zu reinigen, entsteht offenbar durch Zersetzung immer wieder etwas Hexamethylentetramin.

b) Die Bildung des letztgenannten Körpers kann sehr verringert werden, wenn man, nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure, vom gebildeten Kaliumsulfat abfiltriert und im Vakuum bei 50° Methylalkohol und Wasser zum größten Teil verdampft. Das hinterbleibende Gemisch von etwas Wasser, Öl und wenig Kaliumsulfat wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Man trennt die wässerige von der ätherischen Lösung und macht erstere mit verdünnter Natronlauge alkalisch. Das ausfallende Öl wird wieder in Äther aufgenommen, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Es hinterbleibt ein zähes Öl, das im Vakuum von 0,3 mm bei 180—190° übergeht. Aus der näheren Untersuchung dieses Öles kann man wohl ersehen, daß die Carboxaethylgruppen herausgetreten sind, aber die Analysen geben kein klares Bild von der Konstitution des vorliegenden Körpers.

3. Gegen Ammoniak.

Die Einwirkung von wässrigem Ammoniak verläuft ähnlich wie bei Anwendung von Kaliummethylatlösung. Es entstehen ölige Produkte und Hexamethylentetramin.

Verflüssigtes Ammoniak greift den Körper überhaupt nicht an.

Auch die Behandlung mit 33-prozentiger Kalilauge führt zu keinen einheitlichen Produkten.

II. Teil.

Über die Bromierung des Urethans.

Theoretischer Teil.

Erst in allerjüngster Zeit ist es den Bemühungen von F. Raschig[1]) geglückt, das lange vergeblich gesuchte Monochloramin:

$$Cl.NH_2$$

darzustellen und zwar auf einem so einfachen Wege, daß sich der Gewinnung dieses interessanten Produktes auch im großen kaum Schwierigkeiten in den Weg stellen dürften.

Zweifellos werden sich mit dieser Verbindung zahlreiche interessante und auch technisch wichtige Synthesen durchführen lassen, wobei vor allem an die Gewinnung von Hydrazin und Hydroxylamin zu denken ist. Auch zur Darstellung des noch unbekannten Thiohydroxylamins wird das Chloramin vermutlich Verwendung finden können.

Vor der Entdeckung dieses Stoffes, die erst in den letzten Wochen erfolgt ist, schien für die genannten Synthesen in der Halogenierung des Urethans ein gangbarer Weg vorgezeichnet, da einmal die Empfindlichkeit des Ammoniaks gegen Halogene im Urethan verschwunden ist und andererseits die Abspaltung der Karboxäthylgruppe keine allzu großen Schwierigkeiten bereiten durfte.

Zieht man die große Ähnlichkeit, die das Urethan seiner Konstitution nach mit dem Malonester hat, in Betracht, so sollte man annehmen, daß eine Halogenierung von vornherein

[1]) 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte. Dresden, September 1907.

nicht aussichtslos sein müßte. Umsomehr ist es zu verwundern, daß sie bisher nicht erreicht werden konnte und überhaupt nur recht spärliche Beobachtungen in diesem Gebiete vorliegen.

Hantzsch[1] ist wohl der einzige, der sich intensiver mit dem Problem der Bromierung des Urethans beschäftigt hat.

Ausgehend von A. W. v. Hoffmanns[2] Darstellung des Acetbromamids und Acetdibromamids, untersuchte er die Einwirkung von Brom auf Urethan bei Anwesenheit eines Alkalis. Es glückte ihm auch über eine Doppelverbindung, das Dibromamidokohlensäureäther-Brommatrium:

$$4\,(Br_2N.CO_2C_2H_5)\,NaBr,$$

zu dem von ihm bezweckten Dibromamidocarbonsäureäther:

$$Br_2.N.CO_2C_2H_5$$

zu gelangen. Doch seine zahlreich angestellten und sehr verschiedenartigen Versuche, das Dibromamid in irgend welche einfachen Umwandlungsprodukte überzuführen, scheiterten vollkommen, so daß er schließlich zur Ansicht kam, daß die an Stickstoff gebundenen Bromatome, ebensowenig wie die des Acetdibromamids, direkt substituierbar seien.

Es galt also zunächst diese Behauptung auf ihre Richtigkeit nachzuprüfen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. O. Diels begann ich damit, Hantzschs Versuche zu wiederholen, besonders deshalb, weil die Analysen obengenannter Körper recht unvollkommen waren, der Dibromamidocarbonsäureäther z. B. offenbar überhaupt nicht analysiert worden war. Seine Beobachtungen ließen sich im großen und ganzen bestätigen. Nach den mit dem sogen. Dibromamidocarbonsäureäther gemachten Erfahrungen, erscheint es jedoch zweifelhaft, ob das zweite Bromatom wirklich im Molekül enthalten ist oder sich nur mechanisch in der Monobromverbindung gelöst befindet, denn die Substanz verliert schon

[1]) Ber. **27**, 1248.
[2]) Ber. **15**, 407.

beim Stehen an der Luft fortwährend Brom, und die Analysen ergeben stets etwas zu wenig Brom.

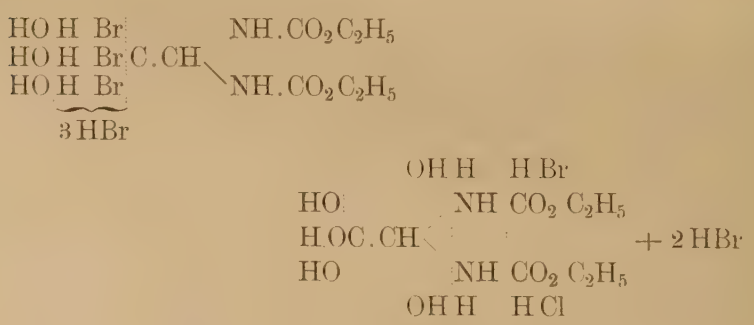
Die Hoffnung, durch Unterstützung dieser Bromabspaltung zum Monobromurethan zu gelangen, ging leider nicht in Erfüllung. Es gelingt auch nicht, die Reaktion nach der Methode von Hantzsch beim Eintritt eines Bromatoms festzuhalten.

Man war somit gezwungen, andere Versuchsbedingungen zu wählen.

Freies Brom läßt Urethan völlig unberührt. Ebensowenig wirkt Brom auf Urethan ein, das in Chloroform gelöst ist.

Dagegen reagieren Brom und Urethan verhältnismäßig glatt mit einander, wenn Überträger, wie Eisen, Eisenchlorid oder Jod zugegen sind. Der hierbei sich abspielende Prozeß besteht jedoch nicht in einem einfachen Ersatz von Wasserstoff durch Brom, sondern ist viel komplizierter. Es entsteht eine sehr charakteristische Verbindung von der Formel $C_8H_{13}O_4N_2Br_3$.

Entscheidend für die Aufklärung ihrer Konstitution war das Verhalten gegen verdünnte Salzsäure und ihre Zerlegung durch Salpetersäure. Im ersten Fall erhielt man Chlor- und Bromäthyl, Bromammonium, Kohlensäure und Glyoxylsäure. Der Zerfall mit verdünnter Salzsäure erfolgt demnach in folgender Weise:



$$= COOH:CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}, 2\,NH_3 + 2\,HBr = 2\,NH_4Br,$$

$$2\,CO_2,\ C_2H_5Br,\ C_2H_5Cl.$$

Bei der Einwirkung von Salpetersäure resultieren Bromal, Ammoniumnitrat, Kohlensäure und Äthylnitrat. Sie hat also folgendermaßen eingewirkt:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H\,NO_3 \\ \qquad\quad NH\,.\,CO_2\,.\,C_2H_5 \\ Br_3C.CH\!\!\begin{array}{l}\diagup\\\diagdown\end{array}\qquad\qquad\qquad + 2\,HNO_3 \\ \qquad\quad NH\,.\,CO_2\,.\,C_2H_5 \\ \qquad\quad O\,H_2 \quad H\,NO_3 \end{array}$$

$$= Br_3C.C\!\!\begin{array}{l}H\\\diagup\\\diagdown\\O\end{array}\!\!, 2\,NH_3 + 2\,HNO_3 = 2\,NH_4NO_3,\ 2\,CO_2,\ 2\,C_2H_5NO_3.$$

Diese beiden Spaltungen und die Synthese der Verbindung aus 1 Molekül Bromal und 2 Molekülen Urethan erklären ihre Zusammensetzung als Tribromäthylidendiurethan,

$$Br_3C.CH\begin{array}{l}NH.COOC_2H_5\\NH.COOC_2H_5\end{array}.$$

Danach hat das Brom einen Teil des Urethans zuerst in Tribromaldehyd verwandelt. Dieser ist anfangs als solcher vorhanden, kondensiert sich aber sodann durch den gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoff mit noch unverändertem Urethan.

Es zeigt sich, daß die Synthese des Tribromäthylidendiurethans aus Urethan und Bromal bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure offenbar von allgemeiner Anwendbarkeit ist. So gelingt es, aus Carbaminsäuremethylester und Bromal den Tribromäthylidendi-(carbaminsäuremethylester),

$$Br_3C.CH(:NHCOOCH_3)_2,$$

darzustellen.

Das erhoffte Ziel aber, d. h. der Ersatz eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch Brom, war also auch unter Zuhilfenahme von Überträgern nicht erreicht worden.

Es wurde deshalb versucht, im carbanilsauren Äthyl das am Stickstoff sitzende Wasserstoffatom oder gar den Phenylrest selbst durch Brom zu ersetzen. Brom wirkt sogar in der Kälte schon auf Phenylurethan ein, aber als Reaktionsprodukt erhält man statt des Phenylbromurethans oder Monobromurethans, das in schönen Nädelchen krystallisierende Dibromphenylurethan, bei dem das Brom im Kern sitzt.

Zu weiteren Versuchen wählte man das Natriumurethan als Ausgangsmaterial. Da in diesem das Natrium durch die verschiedensten Atomgruppen ersetzbar ist, so mußte man erwarten, daß unter geeigneten Umständen auch Brom an seine Stelle treten könne, unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromnatrium. Doch auch diese Arbeitsweise hatte nicht das erwünschte Resultat. Je nach dem man 1 oder 2 Atome Brom auf 1 Moleköl Urethan einwirken läßt, entsteht Brom- oder Dibromäthylidendiurethan:

$$CH_2Br.CH\begin{matrix}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

$$CHBr_2.CH\begin{matrix}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

Beide Verbindungen sind bereits auf ganz anderen Wegen[1]) erhalten worden.

Da man somit auch auf diese Art nicht weiter kommen konnte, so blieb schließlich noch die Möglichkeit, statt vom Urethan, von geeigneten Derivaten desselben auszugehen. Zu diesem Zweck wurde die Einwirkung von Brom auf das leicht darzustellende Phenacetylurethan[2]),

$$C_6H_5.CH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5,$$

studiert. Es gelingt in der Tat, ein Bromatom in das Molekül einzuführen und zu einem Körper von der empirischen Formel

$$C_{11}H_{12}O_3NBr$$

zu gelangen. In diesem befindet sich das Bromatom zweifellos am Stickstoff und nicht am Phenylrest, da es sonst nicht mit solcher Leichtigkeit abgespaltet werden könnte. Mit verdünnter Kalilauge entsteht nämlich schon in der Kälte Bromkalium, während nach dem Erwärmen mit demselben Reagens beim Ansäuern der Geruch nach Phenylessigsäure auftritt. Das Reaktionsprodukt ist somit Phenacetylbromurethan,

$$C_6H_5.CH_2.CO.NBr.CO_2C_2H_5,$$

d. h. die Phenacetylverbindung des gesuchten Körpers.

[1]) Ber. **5**, 80; **27**, 1248.

[2]) Ber. **36**, 746.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, die Phenacetylgruppe abzuspalten. Scheinbar wirkt die Behandlung mit verdünnter Salzsäure in dieser Richtung am vorteilhaftesten. Indessen konnte bisher noch nicht der einwandfreie Beweis der Bildung von Monobromurethan erbracht werden.

Experimenteller Teil.

Dibromamidokohlensäureäther-Bromkalium,

$$4\left[\begin{matrix}\mathrm{Br}\\ \mathrm{N.CO_2C_2H_5}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right]\mathrm{KBr}.$$

15 g Urethan werden mit 45 ccm Wasser und 10 ccm 33-prozentiger Kalilauge versetzt und dann allmählich unter Kühlung in Eiswasser 12 ccm reines Brom hinzugegeben. Hierbei verschwindet die Farbe des Broms und die Urethankristalle gehen in eine rotgelbe, teigartige Masse über, die sich schließlich in ein gelbes Kristallpulver von sandiger Beschaffenheit umwandelt. Die ganze Masse wird noch eine Viertelstunde lang in Eiswasser geschüttelt, die Kristalle abfiltriert, mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen und fest abgepreßt. Nach dem Trocknen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk wiegen sie 22 g. Zur Reinigung werden sie vorsichtig aus wenig lauwarmem Methylalkohol umkristallisiert, wobei man glänzende, gelbe Nadeln erhält. Auch durch Lösen in warmem Methylalkohol und Ausfällen mit kaltem Wasser gelangt man zu einem ganz reinen Produkt.

Analyse:

0,3223 g Sbst.: 0,1533 g CO_2, 0,0528 g H_2O.
0,2876 g Sbst.: 12 ccm N (15°, 778 mm).
0,2154 g Sbst.: 0,3294 g AgBr. — 0,2930 g Sbst.: 0,0226 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
C	13,01	12,97 %
H	1,81	1,84 »
N	5,06	5,06 »
Br	65,04	65,08 »
K	3,52	3.46 »

Die Verbindung schmilzt bei 110°. In kaltem Wasser ist sie nur wenig löslich, etwas mehr in warmem, leicht in Methylalkohol und Aceton.

Dibromurethan.

$$\begin{matrix} Br \\ N.CO_2C_2H_5. \\ Br \end{matrix}$$

50 g Dibromurethanbromkalium werden unter Kühlung mit Eis allmählich mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das gelbe Kristallpulver geht unter Freiwerden von Brom in eine braune, wachsähnliche Masse über. Man verdünnt nun stark mit Wasser und schüttelt dieses Gemenge solange im Scheidetrichter, bis die anfangs teigige Masse in ein braunes Öl übergegangen ist. Dieses wird von der wäßrigen Lösung getrennt und kurze Zeit im Vakuum über frischem Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute beträgt 37 g. Zur Reinigung destilliert man im Vakuum von 10—12 mm. Die Hauptmenge siedet bei 100—105°.

Analyse:

0,1084 g Sbst.: 0,0597 g CO_2, 0,0232 g H_2O.
0,2286 g Sbst.: 12,5 ccm N (17°, 722 mm).
0,4265 g Sbst: 0,6419 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	14,58	15,02 %
H	2,03	2,40 »
N	5,67	6,11 »
Br	64,78	64,05 »

Das Dibromurethan ist gegen Erwärmung bei gewöhnlichem Druck sehr empfindlich. Bei ca. 125° explodiert es heftig unter Entwicklung dichter Bromdämpfe. Versucht man es bei ganz niederem Vakuum (0,3 mm) zu destillieren, so zersetzt es sich ebenfalls. In Wasser ist es nur wenig löslich, reichlich dagegen in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw.

Tribromäthylidendiurethan,

$$Br_3C.CH\begin{matrix}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

30 g Urethan werden mit 18 ccm (54 g) frisch destilliertem Brom übergossen, 3 g kleingeschnittener Blumendraht hinzugefügt und das Gemisch mit ganz kleiner Flamme vier Stunden lang am eingeschliffenen Rückflußkühler im schwachen Sieden erhalten. Während dieser ganzen Zeit findet Bromwasserstoffentwicklung statt. Die Masse wird immer dicker und schließlich scheiden sich schwarzbraune Krystalle ab. Nach der angegebenen Zeit wird die heiße Masse in ein Gemisch von Eis und Wasser eingegossen und tüchtig verrieben. Der Boden des Gefäßes ist mit einer dunkelbraunen, harzigen Masse bedeckt, die beim Verreiben allmählich heller wird und körnige Struktur annimmt. Schließlich erhält man ein dichtes Gemenge rotgelber Krystalle. Die dunkelgefärbte wässrige Lösung wird dekantiert und die Krystallmasse so lange mit oftmals erneuertem Wasser verrieben, bis dieses schließlich ungefärbt bleibt. Dann wird abgesaugt. Nach dem Trocknen erhält man 40 g gelblicher Krystalle. Zur Reinigung werden sie in viel siedendem Methylalkohol gelöst und die heiße Lösung in eiskaltes Wasser gegossen, wobei ein dichter, weißer, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, getrocknet und zweimal aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise diamantglänzende, säulenförmige Prismen vom Schmelzpunkt 166—167°.

Analyse:

0,2076 g Sbst.: 0,1662 g CO_2, 0,0525 g H_2O.
0,4028 g Sbst.: 21,6 ccm N (18°, 769 mm).
0,1502 g Sbst.: 0,1914 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	21,77	21,83 %
H	2,95	2,84 »
N	6,35	6,36 »
Br	54,42	54,23 »

Die Verbindung ist in Wasser und Petroläther so gut wie unlöslich, in allen übrigen Lösungsmitteln dagegen in

der Wärme ziemlich leicht löslich. In trockenem, vollkommen reinem Zustand kann sie beliebig lange unverändert aufbewahrt werden.

Als Katalysatoren kann man an Stelle von Eisendraht ebensogut sublimiertes Eisenchlorid oder krystallisiertes Jod benutzen. Unter den obigen Verhältnissen erhält man die besten Ausbeuten bei Anwendung von 10 g Eisenchlorid bezw. 2,5 g Jod.

Verhalten des Tribromäthylidendiurethans.

1. Gegen Salzsäure.

5 g der Substanz werden mit 5 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,1) 5 Stunden lang im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigen sich deutlich zwei Schichten. Die obere ist ziemlich farblos, leichtflüchtig und hat den charakteristischen Geruch der Halogenalkyle. Die untere wässrige Schicht ist dunkel gefärbt und von dichten braunen Flocken erfüllt. Sie riecht deutlich nach Karamel. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure. Durch schwaches Erwärmen im Wasserbad wird der leichtflüchtige Teil abdestilliert und in einer gekühlten Vorlage zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert. Bei vorsichtiger fraktionierter Destillation mit dem Hempelschen Aufsatz geht der größte Teil zwischen 20—21° über. Die Analyse ergibt, daß ein Gemisch von Brom- und Chloräthyl vorliegt. Die braune wässrige Lösung wird im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk eingedunstet. Es hinterbleiben Bromammoniumkrystalle und eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit, die sich als Glyoxylsäure identifizieren läßt. Bei dem Zerfall mit verdünnter Salzsäure resultieren also: Glyoxylsäure, Chlor- und Bromäthyl, Bromammonium und Kohlensäure.

2. Gegen Salpetersäure.

15 g Substanz werden mit 30 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) dreiviertel Stunden lang am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Es tritt bald Lösung ein, und man sieht ein Öl in Schlieren an den Glaswänden

herunterlaufen. Die Lösung wird noch heiß mit dem doppelten Volumen Eiswasser versetzt und abgekühlt. Das gebildete Öl wird mit Wasserdampf überdestilliert, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Durch fraktionierte Destillation erhält man eine bei 86° siedende Fraktion von angenehmem Geruch, die durch die Analyse als Äthylnitrat erkannt wurde. Der Rest des ursprünglichen Öles siedet bedeutend höher. Er geht, nach einigem Fraktionieren, ziemlich konstant bei 172—173° über. Durch seinen Siedepunkt und sein sonstiges Verhalten erweist er sich als Bromal. Bei dem Eindampfen der wässrigen Mutterlauge erhält man Ammoniumnitratkrystalle. Unter dem Einfluß der konzentrierten Salpetersäure ist die Substanz demnach in Bromal, Ammoniak, Kohlensäure und Äthylnitrat zerfallen.

Ähnlich wirkt konzentrierte Schwefelsäure bei längerem intensivem Erhitzen. Phosphorpentoxyd ruft u. a. die Bildung von Bromoform hervor. Bei der Spaltung mit Alkalien erhält man: Urethan, Bromalkali und Alkohol.

Synthese des Tribromäthylidendiurethans.

1,3 g (2 Mol.) Urethan werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, 2 g (1 Mol.) Bromal hinzugegeben und das Gemisch eine Viertelstunde lang im Wasserbade auf 95° erwärmt. Das Urethan schmilzt, die Farbe des Bromals verschwindet fast völlig und bald beginnt sich ein dicker Krystallbrei zu bilden, der beim Erkalten und Verreiben fast ganz erstarrt. Man preßt ihn auf Ton ab und erhält 2,6 g trockene Substanz, die man aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Krystalle bestehen aus Tribromäthylidendiurethan. Der Verlauf der Reaktion ist also folgender:

$$Br_3C.CH{<}\begin{matrix}O\\ H\end{matrix} + \begin{matrix}H.NHCO_2C_2H_5\\ H.NHCO_2C_2H_5\end{matrix} = Br_3C.CH{<}\begin{matrix}NHCO_2C_2H_5\\ NHCO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Bromalurethan,

$$Br_3C.CH\begin{matrix}OH\\NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Erwärmt man Urethan und Bromal ohne Schwefelsäure, so tritt ebenfalls Kondensation ein, und es resultiert das schon auf etwas andere Weise [1]) erhaltene Bromalurethan vom Schmelzpunkt 132°.

Unter diesen Bedingungen findet also nur Addition an die doppelte Bindung des Bromals statt:

$$Br_3C.C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + NH_2CO_2C_2H_5 = Br_3C.CH(OH)NHCO_2C_2H_5.$$

Tribromäthylidendi(carbaminsäuremethylester).

$$Br_3C.CH\begin{matrix}NH.CO_2CH_3\\NH.CO_2CH_3\end{matrix}.$$

3 g carbaminsaures Methyl werden mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 6 g Bromal hinzugegeben. Das Gemenge wird nun solange im Schwefelsäurebad auf 90—100° erwärmt, bis die Farbe des Bromals verschwunden und ein dichter Krystallbrei entstanden ist. Dieser wird nach dem Abkühlen auf Ton gebracht und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei ein kleiner Teil ungelöst bleibt und abfiltriert wird. Man erhält schön ausgebildete, dicke, prismatische Krystalle, die bei 173° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 4 g.

Analyse:

0,1597 g Sbst.: 0,1013 g CO_2, 0,0344 g H_2O.
0,2037 g Sbst.: 11,85 ccm N (20°, 754 mm).
0,2885 g Sbst.: 0,3932 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	17,43	17,30 %
H	2,18	2,41 »
N	6,78	6,73 »
Br	58,11	58,00 »

[1]) Ber. **7**, 628.

Ebenso wie der entsprechende Äthylkörper, ist auch diese Substanz in Wasser und Petroläther unlöslich, in den meisten übrigen Lösungsmitteln dagegen ziemlich leicht löslich.

Der in Methylalkohol unlösliche Teil ist Ammoniumsulfat, das durch teilweise Zersetzung des carbaminsauren Methyls entstanden ist.

Dibromphenylurethan, $Br_2.C_6H_3.NH.CO_2C_2H_5$.

20 g Phenylurethan werden unter Eiskühlung mit 6,4 ccm reinem Brom versetzt und in Eiswasser geschüttelt. Unter starker Bromwasserstoffentwicklung gehen die Krystalle in ein rötliches Öl über, das sehr bald zäh wird. Man gibt dann 100 ccm 10-prozentiger Kalilauge hinzu und schüttelt damit unter Eiskühlung noch so lange, bis das Öl sich in einen rotgelben Brei verwandelt hat. Dieser wird auf Ton abgepreßt, wobei noch starke Bromwasserstoffentwicklung stattfindet. Nach dem Trocknen erhält man 30 g eines weißen Pulvers, das, mit kaltem absoluten Äther behandelt, zum größten Teil in Lösung geht. Man filtriert vom Ungelösten ab und verdampft den Äther. Der weiße Rückstand wird zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei man das Dibromphenylurethan in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 101—102° erhält.

Analyse:

0,3677 g Sbst.: 0,4519 g CO_2, 0,0985 g H_2O.
0,1335 g Sbst.: 5,8 ccm N (22°, 751 mm).
0,1591 g Sbst.: 0,1856 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	33,41	33,52 %
H	2,79	3,00 »
N	4,33	4,32 »
Br	49.54	49,64 »

Die Substanz ist in Wasser sehr schwer, dagegen leicht in Äther, Alkohol usw. löslich. Der in Äther unlösliche Teil wurde nicht weiter untersucht.

Dibromäthylidendiurethan,

$$CHBr_2.CH\begin{matrix}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

In Äther suspendiertes Natriumurethan, aus 30 g (1 Mol.) Urethan und 7,8 g Natrium, wird am eingeschliffenen Rückflußkühler tropfenweise mit 18 ccm (54 g = 2 Atome) reinem Brom versetzt. Zunächst verschwindet beim Schütteln das Brom, wobei schwache Erwärmung stattfindet. Nachdem ungefähr die Hälfte des Broms eingeflossen ist, wird schwach erwärmt, der Rest allmählich zugegeben und schließlich noch eine Stunde im schwachen Sieden erhalten. Dann filtriert man die gelbgefärbte Lösung vom entstandenen Bromnatrium ab und verdampft den Äther. Es hinterbleibt ein dunkelbraun gefärbtes Öl, das bald vollständig krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird auf Ton gebracht. Nach dem Trocknen resultieren 16 g eines weißen Pulvers von nicht sehr ausgeprägter Krystallisationsfähigkeit. Zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei stets eine weiße flockige Masse ausfällt, erhält man das Dibromäthylidendiurethan in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 122°.

Analyse:

0,2400 g Sbst.: 0,2329 g CO_2, 0,0829 g H_2O.
0,1935 g Sbst.: 13 ccm N (20,5°, 750 mm).
0,1855 g Sbst.: 0,1934 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	26,52	26,47 %
H	3,85	3,88 »
N	7,73	7,72 »
Br	44,18	44,37 »

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, etwas schwerer in Äther und heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser.

Aus dem Bromnatriumniederschlag kann man durch Lösen in Wasser, Ausäthern der wäßrigen Lösung und Verdampfen des Äthers noch 3 g derselben Substanz erhalten.

Bromäthylidendiurethan,

$$CH_2Br.CH\begin{matrix}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Zu 1 Mol. Natriumurethan, hergestellt aus 30 g Urethan und 7,8 g Natrium, läßt man allmählich am eingeschliffenen Rückflußkühler 9 ccm (1 Atom) Brom tropfen, wobei das Brom unter schwacher Erwärmung verschwindet. Wenn die letzten Teile Brom hinzugetreten sind, wird die Selbsterwärmung etwas stärker, so daß der Äther in schwaches Kochen gerät. Man schüttelt dann noch eine Stunde in Eiswasser, wobei das braunrote Gemenge allmählich eine grüngelbliche Färbung annimmt. Hierauf wird vom entstandenen Bromnatrium abfiltriert und der Äther verdampft. Es hinterbleibt ein blauschwarz gefärbtes Öl, das bald vollkommen erstarrt. Die schwarzen Krystalle werden auf Ton abgepreßt. Nach dem Trocknen erhält man 10 g einer weißen Krystallmasse. Diese wird zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei man das Bromäthylidendiurethan in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 142° erhält.

Analyse:

0,1728 g Sbst.: 0,2158 g CO_2, 0,0835 g H_2O.
0,2173 g Sbst.: 18,95 ccm N (20°, 742 mm).
0,1821 g Sbst.: 0,1207 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	33,92	34,06 %
H	5,30	5,42 »
N	9,89	9,92 »
Br	28,27	28,21 »

Die Substanz ist leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Äther. Der Bromnatriumniederschlag gibt, behandelt wie beim Dibromäthylidendiurethan angegeben, noch 2,5 g des Monobromkörpers.

Phenacetylbromurethan,

$$C_6H_5.CH_2.CO.NBr.CO_2C_2H_5.$$

5 g Phenacetylurethan werden in 25 g Chloroform gelöst, am eingeschliffenen Rückflußkühler zum schwachen Sieden erwärmt und ein Gemisch von 3,5 g Brom und 3,5 g Chloro-

form tropfenweise zugegeben, wobei das Brom verschwindet und die Lösung eine gelbliche Färbung annimmt. Hierauf dunstet man das Chloroform ab und bringt die zurückgebliebenen Krystalle auf Ton. Man erhält so 5 g trocknes Phenacetylbromurethan, das, zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, kleine Krystalle vom Schmelzpunkt 114° bildet.

Analyse:

0,2245 g Sbst.: 0,3810 g CO_2, 0,0888 g H_2O.
0,1686 g Sbst.: 7,2 ccm N (18°, 745 mm).
0,1973 g Sbst.: 0,1305 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	46,15	46,28 %
H	4,20	4,43 »
N	4,90	4,91 »
Br	27,97	28,15 »

Die Substanz ist leicht löslich in heißem Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton usw., schwer löslich in kaltem Wasser.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Institut der Universität Berlin im Januar 1906 begonnen und im Juli 1907 zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Emil Fischer für das wohlwollende Interesse zu danken, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Professor Dr. O. Diels verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir im Laufe derselben stets im reichsten Maße zuteil werden ließ.

Lebenslauf.

Als Sohn des Kaufmanns Moritz Ochs und seiner Ehefrau Emilie, geb. Gutmann, wurde ich, Felix Ochs, mosaischer Konfession, am 24. September 1883 zu Mailand geboren. Nachdem ich mehrere Jahre die deutsche Schule meiner Heimatstadt besucht hatte, trat ich Ostern 1898 in die Sekunda der Adlerflycht-Realschule zu Frankfurt a. M. und Ostern 1900 in die Obersekunda der dortigen Klinger-Oberrealschule ein, die ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Die beiden ersten Jahre meiner akademischen Studien brachte ich an der Universität München zu, wo ich Ostern 1905 das Verbandsexamen ablegte. Das Sommersemester 1905 studierte ich in Heidelberg. Seit Michaelis 1905 bin ich an der Universität Berlin immatrikuliert. Die Promotionsprüfung bestand ich am 16. Januar 1908.

Während meiner Studienjahre besuchte ich folgende große Vorlesungen:

Anorganische Chemie (K. A. Hofmann, München); Organische Chemie (A. von Baeyer, München); Physik (Röntgen, München; Drude, Berlin); Technologie (Wichelhaus, Berlin); Geologie (Rothpletz, München); Mineralogie (Groth, München); Philosophie (Riehl, Berlin).

Außerdem besuchte ich noch die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

E. Fischer, Curtius, van 't Hoff, Richards, Piloty, Sand, Diels, Mohr, Franzen, Thode, Abderhalden, v. Ihering.

Allen diesen Herren bin ich zu großem Dank verpflichtet.